

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-076745

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 11-251373

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 06.09.1999

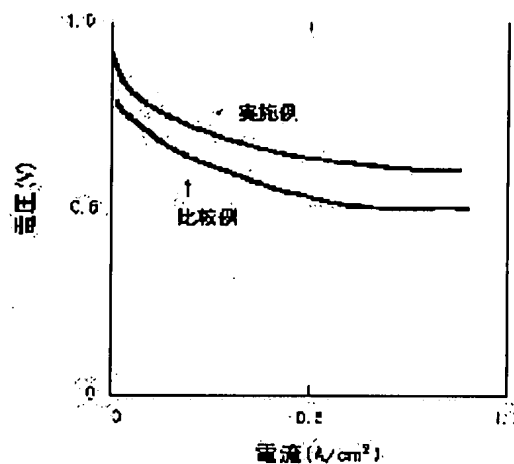
(72)Inventor : INOUE KAZUYUKI

## (54) CELL OF POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cell of a polymer electrolyte fuel cell with high energy efficiency and high current-density by improving a polymer electrolyte membrane.

SOLUTION: Insulating granular spacer members are blended into a polymer electrolyte layer interposed between a fuel electrode and an air electrode. The spacer member is a porous ceramic material having moisture-retaining property, such as SiO<sub>2</sub>, and blended about 5-25 wt.%. The electrolyte layer can be made as thin as 10-50  $\mu\text{m}$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-76745  
(P2001-76745A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/02  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02  
8/10

テーマコード(参考)

P 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-251373

(22) 出願日 平成11年9月6日 (1999.9.6)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 井上 和之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

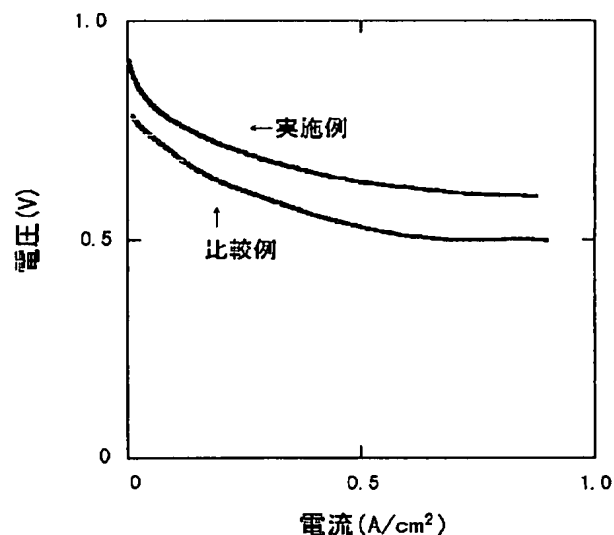
Fターム(参考) 5H026 AA06 BB08 CX05 EE11 EE12  
HH03 HH05

(54) 【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池セル

(57) 【要約】

【課題】 高分子電解質膜の改良により電池のエネルギー効率および電流密度の高い高分子電解質型燃料電池セルを提供すること。

【解決手段】 燃料極と空気極との間に介設される高分子電解質層に、絶縁性のある粒子状のスペーサ部材を配合している。スペーサ部材はSiO<sub>2</sub>などの保湿性を有する多孔質なセラミックス材料であって、5～25wt %程度配合されている。電解質層の厚さは、10～50 μmと薄くすることができる。



燃料電池セルの電流-電圧特性

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極と空気極との間に介設される高分子電解質層に、絶縁性のある粒子状のスペーサ部材を配合してなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池セル。

【請求項2】 前記スペーサ部材が、酸化物系セラミックス材料、窒化物系セラミックス材料より選ばれた1種または2種以上のセラミックス材料であることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質型燃料電池セル。

【請求項3】 前記スペーサ部材は保温性を有する多孔質なものであることを特徴とする請求項1または2に記載の高分子電解質型燃料電池セル。

【請求項4】 前記スペーサ部材の配合量が、5～25wt%の範囲にあることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池セル。

【請求項5】 前記電解質層の厚さが、10～50 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質型燃料電池セルに関し、さらに詳しくは、この種の燃料電池セルにおいて燃料極と空気極との間に介設される高分子電解質膜の改良技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の高分子電解質型燃料電池は、電解質として固体高分子電解質膜（以下、単に「電解質膜」という）が用いられ、出力密度が高いこと、構造が単純であること、作動温度が比較的低いこと、静粛性があること、等の特徴を有していることから、宇宙開発用あるいは軍用の電源として用いられている。また、この燃料電池に水素ガスを燃料ガスとして用いた場合には、本質的には窒素酸化物および炭酸ガスを排出しないことから、近年では、自動車用の低公害動力源としても注目されているものである。

【0003】図5に、この高分子電解質型燃料電池の基本構造の一例を示す。図5において、高分子電解質型燃料電池の発電単位となる電池セル30は、電解質膜32の一方の面に燃料極34が接合され、他方の面に空気極（図示されず）が接合される。そして燃料極および空気極の外側から集電体（セパレータ）38、38で挟み、燃料極14側には水素ガスなどの燃料ガスの流路40が形成され、また空気極側には空気などの酸化剤ガスの流路42が形成された構造となっている。

【0004】この場合に前記電解質膜32には、一般に、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）の商品名で知られるパーフルオロスルホン酸膜に代表される、厚さ50～200 $\mu$ mのフッ素系電解質膜が用いられている。

【0005】また、燃料極34および空気極は、図示は

しないが、それぞれ白金等の電極触媒を担持させたカーボン粒子と電解質からなる多孔質の触媒層が電解質膜32との接触面側に設けられ、また反対側面にガスが拡散可能な多孔質材料からなる拡散層が設けられた2層構造により構成されている。

【0006】このような構造を有する高分子電解質型燃料電池の発電メカニズムとしては、電池セル30の集電体38、38間に負荷を接続した状態で、燃料極14側に改質ガス等の水素を含む燃料ガスを流し、空気極側に空気等の酸素を含む酸化剤ガスを流すと、電気化学的反応により水素と酸素から水が生成され、その際の自由エネルギー変化が、電池セル30の両側に配した集電体38、38から直接、電気エネルギーとして取り出されるものである。

【0007】すなわち、図6にその燃料電池の反応概念図を示して説明すると、燃料極34側では、燃料ガス流路40を通して供給されてきた燃料ガス（水素など）が水素イオン（ $H^+$ ）と電子イオン（ $e^-$ ）となり、水素イオン（ $H^+$ ）は電解質膜32中を移動して空気極へ到達し、電子イオン（ $e^-$ ）は負荷回路を介して空気極へ送られてくる。そして空気極36側では、その送られてきた水素イオン（ $H^+$ ）と電子イオン（ $e^-$ ）、並びに酸化剤ガス流路42を通して供給されてきた酸化剤ガス（空気など）が反応して水（ $H_2O$ ）が生成され、これにより電気エネルギーが取り出されることになる。

【0008】このような構成の高分子電解質型燃料電池の電解質膜に要求される特性としては、①イオン伝導性（または、プロトン移動性）に優れること、②膜抵抗が小さいこと、③膜強度が高いこと、④電池の電流密度が高く、エネルギー効率が良いことなどが挙げられる。そしてそのための方策の1つとして電解質膜を極力薄くする試みがなされている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のナフィオン系の電解質膜では、均一な膜厚形成が難しいとされている。また膜強度もそれ程十分ではない。そのために電池のエネルギー効率および電流密度を向上させるため電解質膜を薄くすると、電池セルを集電体（セパレータ）により挟持する圧力の高い部分では電解質膜と集電体との間の隙間からガスのリークが発生することが懸念された。

【0010】また、電解質膜がイオン伝導性（または、プロトン移動性）を具備するためには、膜そのものが含水状態にあることが必要であるが、電解質膜を薄くすると、その含水状態が損なわれることになる。そこで電解質膜中の含水量を維持するために燃料ガスや酸化剤ガスにミストを添加して電解質膜に水分を供給する加湿制御を行うことが検討されているが、この電解質膜の含水状態の管理が大変難しいという問題もある。

【0011】本発明の解決しようとする課題は、高分子

電解質型燃料電池セルの電解質膜の膜強度を高め、電解質膜を薄くすることにより電池のエネルギー効率および電流密度の向上を図り、また、電極間の短絡（ショート）やガスリークが発生することなく、さらには電解質膜の保湿性も保たれるようにして電解質膜の含水状態の制御も容易ならしめることにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の高分子電解質型燃料電池セルは、請求項1に記載のように、燃料極と空気極との間に介設される高分子電解質層に、絶縁性のある粒子状のスペーサ部材を配合してなることを要旨とするものである。

【0013】電解質層にスペーサ部材を配合することにより電解質層の材料強度が高められ、そのために電解質層を薄くすることができ、電池のエネルギー効率および電流密度を向上させることができる。

【0014】また電解質層の材料強度が高められることにより電解質層を薄くしても均一な層厚さが得られ、また絶縁性のスペーサ部材によって電極間の間隔も一定に保たれるものであるから、したがって、電極間で短絡（ショート）が生じたり、電解質層と集電体との間から燃料ガスや酸化剤ガスなどのリーク漏れが発生することも回避される。

【0015】スペーサ部材の材料としては、請求項2に記載のように、酸化物系セラミックス材料、窒化物系セラミックス材料より選ばれた1種または2種以上のセラミックス材料であることが望ましく、酸化物系セラミックス材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などが好適なものとして挙げられ、また窒化物系セラミックス材料としては、 $\text{SiN}$ などが挙げられる。

【0016】そしてこのスペーサ部材は、請求項3に記載のように保湿性を有する多孔質なものであることにより電解質層を薄くしても電解質を加湿状態に保つための水分がスペーサ部材の空孔などに吸着保持されることとなり、電解質のプロトン移動性が安定して保たれることはもとより、電解質を加湿状態に保つための加湿制御並びに水管理も比較的楽に行えることになる。

【0017】また電解質層へのスペーサ部材の配合量としては、請求項4に記載のように、5～25wt%の範囲にあることが望ましい。スペーサ部材の配合量が5wt%以下であると、電解質層の含水率が低下し、電解質の加湿制御が難しくなる。またスペーサ部材の配合量が25wt%を越えると、電解質層を集電体で挟圧した時に電解質層に微小クラックなどが発生して燃料ガスや酸化剤ガスがそこからリークするようになる。

【0018】上述したような構成により、本発明の燃料電池セルの電解質層の厚さは、10～50 $\mu\text{m}$ の電解質膜を使用する燃料電池セルよりも大幅に電解質層の薄肉化が達成されるものである。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

【0020】図1は、本発明の一実施形態に係る高分子電解質型燃料電池セルの構成を示している。この高分子電解質型燃料電池セル10は、高分子電解質膜12を挟んで一方の面に燃料極14が設けられ、他方の面に空気極16が設けられている。そして燃料極14側、および空気極16側にはそれぞれ集電体（セパレータ）18a、18bが配設され、燃料極14側には水素ガスなどの燃料ガスが貫流する燃料ガス流路20が形成されると共に、空気極16側には空気などの酸化剤ガスが貫流する酸化剤ガス流路22が形成されている。そしてこの燃料電池セル10は積層状に組み立てられて積層型燃料電池として使用されるものである。

【0021】この場合に、前記高分子電解質膜32は、既述したナフィオン（登録商標、デュボン社製）の商品名で知られるパーフルオロスルホン酸のポリマーに酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）の微粒子をスペーサ部材として分散配合したものが用いられている。膜厚は、10～50 $\mu\text{m}$ が好適な範囲としている。

【0022】酸化ケイ素の微粒子の形状としては、球状、柱状、棒状などの各種の形状のものが適用される。その粒子径は、特にこだわるものではないが、直径10 $\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。酸化ケイ素に代えて、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）や窒化アルミ（ $\text{AlN}$ ）などを用いることもできる。要するに、絶縁性であって、保湿性を有するように多孔質であり、適度の硬さを持った粒子状のものであればよい。スペーサ部材の配合量としては、5～25wt%の範囲とされている。

【0023】また、燃料極14および空気極16は、図2に拡大して示したように、電解質膜12との接触面側に触媒層14a、16aが設けられ、セパレータ18a、18bとの接触面側にガス拡散層14b、16bが設けられている。触媒層14a、14bはともに、白金（Pt）等の電極触媒をカーボン粒子に担持させた層であり、ガス拡散層16a、16bは多孔質材料により構成されている。例えば、反応ガスや生成ガス、水等の物質の拡散性と、電子の伝導性とを両立させることが可能な材料、具体的には、カーボンペーパー、カーボクロス、あるいはカーボン粉末をポリテトラフルオロエチレンなどの高分子バインダと共にシート状に成形したもの等、通気性を有し、しかも均一な気孔径分布を有する多孔質の炭素系材料が用いられる。さらに集電体（セパレータ）は、集電性能が高く、酸化水蒸気雰囲気下でも安定な緻密質のグラファイトが一般的に用いられている。

【0024】次に実施例について説明する。

＜実施例＞パーフルオロスルホン酸ポリマーのイオン交換樹脂であるナフィオン（商品名、デュボン社の登録商標）のアルコール溶液（ポリマ含量10%、デュボン社）をポリマ含量40mg相当を計り取り、同溶液に酸

化ケイ素からなる直径 $10 \pm 0.2 \mu\text{m}$ の球状多孔質微粒子を添加し、出力200Wの超音波分散器を用いて20分間分散した。分散処理後の溶液を10cm角の型に流し込み、溶液に酸化ケイ素微粒子の圧縮破壊荷重以下の荷重(例えば $10 \text{ g/cm}^2$ )を掛けながら、真空乾燥機を用いて乾燥した。得られた厚さ $15 \mu\text{m}$ の電解質膜に触媒を塗布し、さらにガス拡散層を重ねて、集電板(セパレータ)で挟持し、燃料電池セルを作製した。電解質膜への酸化ケイ素微粒子配合量は15%としている。

【0025】また比較例として次の供試サンプルを作成した。

<比較例>電解質膜に微粒子を含まないナフィオン(同上)の112膜(乾燥厚さ $50 \mu\text{m}$ )を用い、同膜に触媒を塗布し、さらにガス拡散層を重ねて、集電板(セパレータ)で挟持し、燃料電池セルを作製した。

【0026】正極に空気、負極に純水素をそれぞれ2ata供給したときの上記実施例と比較例の燃料電池セルの電流-電圧特性を図3に示す。図3において横軸に電流( $\text{A/cm}^2$ )を採り、縦軸に電圧(V)を採っている。

【0027】そしてこの図3のデータからわかるように、本実施例の燃料電池セルの方が、比較例の燃料電池セルよりも高い電流-電圧特性で推移している。このことは本実施例の燃料電池セルの方が、比較例の燃料電池セルよりも高い電気エネルギーが得られ、また電圧を同じとするならば、高い電流密度が得られることを示している。そしてこの結果が得られた理由としては、やはり電解質膜を薄くしたことが大きく、電解質膜に酸化ケイ素微粒子を配合することによるマイナスは認められなかった。

【0028】図4は、本実施例の燃料電池セルについて、ガスリーク発生率(%)および電解質膜の含水率(%)と、高分子電解質膜に配合される酸化ケイ素微粒子の配合量(wt%)との関係を示している。図において、横軸に酸化ケイ素微粒子の配合量(wt%)を採り、縦軸にガスリーク発生率(%)および含水率(%)を採っている。

【0029】そしてこの図4に示されるように、初めにガスリーク発生率(%)については、酸化ケイ素微粒子を全く配合しない状態(0wt%)では約40%の値を示し、酸化ケイ素微粒子の配合量を増やしていくにつれてガスリーク発生率が低下し、およそ15wt%配合したところでガスリーク発生率が5%と最も低い値を示した。そしてこれより更に酸化ケイ素微粒子の配合量を増やしていくと、ガスリーク発生率は悪くなる傾向にあり、およそ40wt%でガスリーク発生率25%まで低下する結果となった。

【0030】この結果から、高分子電解質膜に酸化ケイ素微粒子を配合することによりガスリーク発生率が低下

し、電解質膜に酸化ケイ素微粒子を配合することがガスリーク発生率の低下に寄与することがわかる。そして酸化ケイ素微粒子の配合量としては15wt%程度が最も良く、5~25wt%程度配合すれば十分であることが明らかとなった。

【0031】また、この図4に示されるように、電解質膜の含水率(%)については、酸化ケイ素微粒子を全く配合しない状態(0wt%)ではほとんど水を含まず、酸化ケイ素微粒子の配合量を増やしていくにつれて含水率が上昇する傾向を示している。そして酸化ケイ素微粒子の配合量が25wt%程度で含水率は40%程度の値を示し、これ以上に酸化ケイ素微粒子の配合量を増やしても含水率の上昇は緩やかになってあまり変わらないとの結果となった。

【0032】そしてこの結果から、高分子電解質膜に酸化ケイ素微粒子を配合することにより電解質膜の含水率が上昇し、電解質膜の保湿性が高められることがわかる。酸化ケイ素微粒子は多孔質であるため、その微粒子の空孔内などに、水分が吸着保持されるのであろうと考察される。これにより電解質膜を加湿状態に保つための外部からの水の供給量を低減でき、またその加湿状態の制御が容易となる。

【0033】本発明は、上記した実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例では、高分子電解質膜にパーフルオロスルホン酸ポリマを用いたが、現状この材料が最も優れているとされるものであって、これ以外の材料を用いた場合にも本発明が適用されることは本発明の趣旨より明らかである。また、これに配合されるスペーサ部材として酸化ケイ素の微粒子の例を説明したが、これについても既に述べたように、他のセラミックス材料が用いられることは言うまでもない。

【0034】

【発明の効果】本発明の高分子電解質型燃料電池セルによれば、燃料極と空気極との間に介設される高分子電解質層に、絶縁性のある粒子状のスペーサ部材を配合することにより、電解質層の材料強度を高め、電解質層を薄くできるようにしたものであるから、電池のエネルギー効率および電流密度の向上を図ることができ、また電解質層の材料強度を高めることによって電解質層を薄くしても、電解質層の厚さを均一にすることができるから、電極間の短絡(ショート)やガスのリーク漏れなども生じることはなく、燃料電池運転上の安全性も確保される。そして電解質層に配合されるスペーサ部材が保湿性を有する多孔質なものとすることにより電解質層の加湿制御並びに水管理も容易となり、自動車用燃料電池としての搭載など、その実用性は極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る高分子電解質型燃料電池セルの概略構成を示した断面図である。

【図2】図1に示した燃料電池セルの要部の拡大断面図である。

【図3】本実施例の燃料電池セルと比較例の燃料電池セルの電流-電圧特性を比較して示した図である。

【図4】本実施例の燃料電池セルについて、高分子電解質膜に配合される酸化ケイ素微粒子の配合量と、ガスリーク発生率および電解質膜の含水率との関係を示した図である。

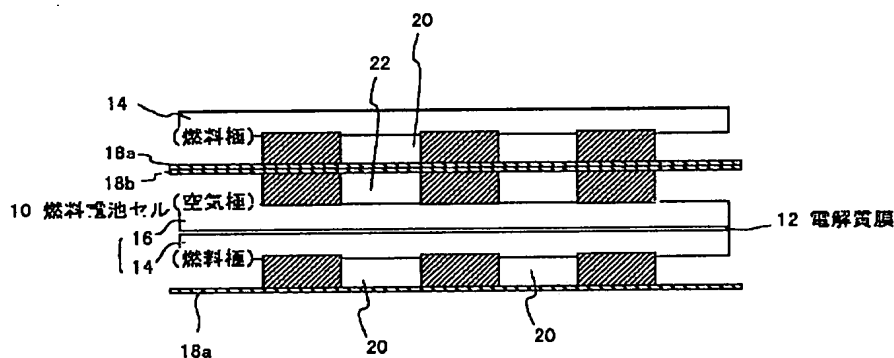
【図5】従来一般に知られる高分子電解質型燃料電池（積層タイプ）の基本構造を示す分解斜視図である。

【図6】この種燃料電池の反応メカニズムを説明した反応概念図である。

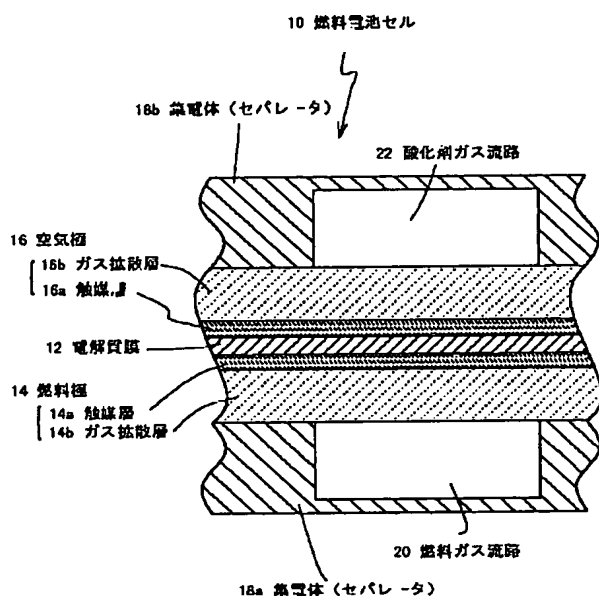
# 【符号の説明】

- 10 高分子電解質型燃料電池セル
- 12 高分子電解質膜（層）
- 14 燃料極
- 14a 触媒層
- 14b ガス拡散層
- 16 空気極
- 16a 触媒層
- 16b ガス拡散層
- 18a, 18b 集電体（セパレータ）
- 20 燃料ガス流路
- 22 酸化剤ガス流路

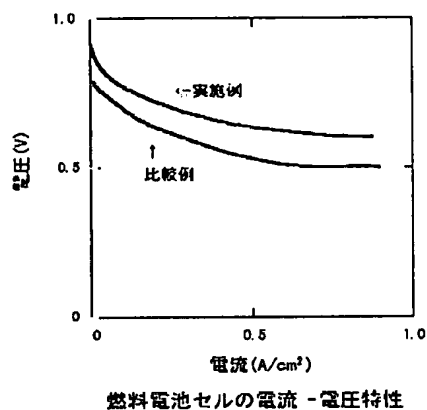
【図1】



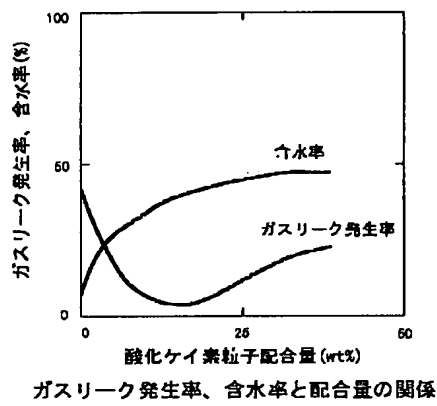
【図2】



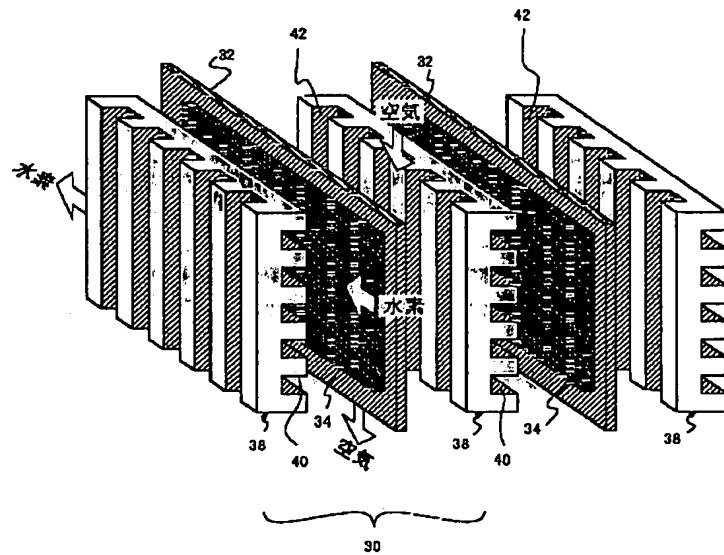
【図3】



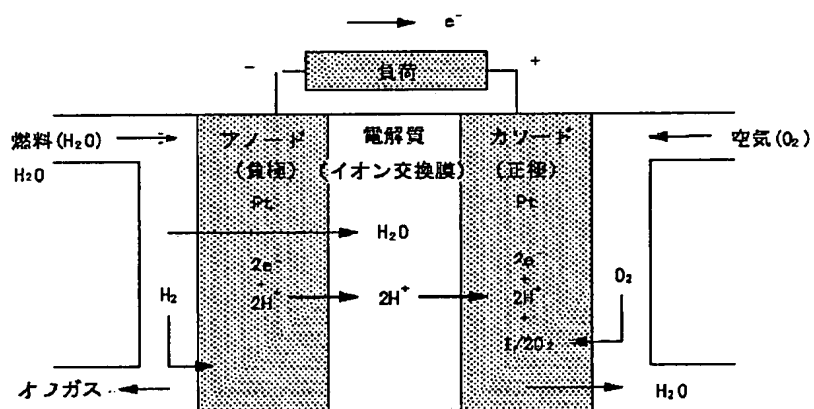
【図4】



【図5】



【図6】



アノード反応:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

カソード反応:  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

運転温度: 常温~100℃